

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-312522

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00
	51/00	51/00 A
	53/00	53/00 A
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02 C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-18139	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成11年(1999)1月27日	(72) 発明者	志塚 賢治 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-32662	(72) 発明者	和田 博 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32) 優先日	平10(1998)2月16日	(72) 発明者	千田 幸雄 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電容量、サイクル特性及び高温保存特性にすぐれたリチウム二次電池に使用する正極材料を提供する。

【解決手段】

【化1】

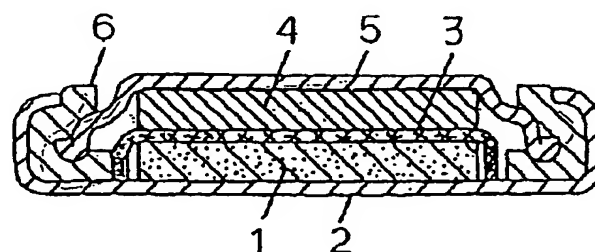
空間群  $Fd\bar{3}m$  (No. 227)

に属する結晶構造を有するスピネル系リチウムマンガ酸化物を含有するリチウム二次電池用正極材料において、該リチウムマンガ酸化物が、下記一般式を満足することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【化2】

$Li(Mn_{2-x-y}Li_xM_y)O_{4-\delta-z}A_z$

(Mは、Mn及びLi以外のMn(16d)サイトに置換しうる少なくとも一種の金属元素である。Aは、ハロゲン元素である。xは0.01~0.10であり、yは正の数であり、zは0~0.2である。δは酸素欠損量を表す。また、初期状態におけるMnの平均原子価aは3.501~3.635である。)



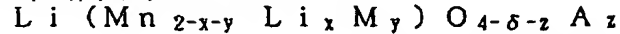
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

【化 1】

空間群  $Fd\bar{3}m$  (No. 227)

に属する結晶構造を有するスピネル系リチウムマンガ\*



(Mは、Mn及びLi以外のMn(16d)サイトに置換しうる少なくとも一種の金属元素である。Aは、ハロゲン元素である。xは0.01~0.10であり、yは正の数であり、zは0~0.2である。δは酸素欠損量を表す。また、Mnの平均原子価aは3.501~3.635である。)

【請求項 2】 金属元素Mが、Cr、Co、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Al、B及びMgからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 3】 xが0.015~0.08である請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 4】 δが-0.025~0.05である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 5】 δが0.001~0.05である請求項 3 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

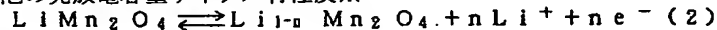
【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 つに記載の正極材料を正極として使用したリチウム二次電池。

【請求項 7】 電解液として、リチウム塩を含む非水電解液を使用する請求項 6 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スピネル系リチウムマンガ\*



【0004】従来、スピネル系リチウムマンガ\*酸化物は、上記充放電反応を繰り返して行わせると、充放電機能を失い易いという性質を有している。Mnサイトの一部をLiやCo、Crなどの金属で置換することで結晶構造を緻密化し、充放電機能の低下を改善することが可能であるが、容量が小さくなってしまうという欠点があるので、陽イオン置換のみに着目した従来の手法では根本的な改善法とは言い難い。これは、LiやCo、Crなどの3価以下の原子価を有する金属で置換した結果、電気中性の原理に従ってMnの平均原子価が高くなり、4V領域(Li対極の時)での充放電反応に関与するMn<sup>3+</sup>イオンの割合が減少したためである。こうした実情に鑑み、特開平9-82362号公報ではMnの一部をMnよりも低い酸化数の陽イオンで置換し、その置換量を限定することで、遷移金属の初期状態における酸化数を限定し、高い充放電容量と良好なサイクル特性を同時に実現することを試みている。しかし、同公報の実施例の

\* 酸化物を含有するリチウム二次電池用正極材料において、該リチウムマンガ\*酸化物が、下記一般式を満足することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【化 2】

※ 高温保存特性が改良されたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池の正極活物質として、マンガ\*とリチウムの複合酸化物であるLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が提案され、研究が盛んに行われている。この化合物は、高電圧・高エネルギー密度という特徴を有しているものの、充放電サイクル寿命が短いといった課題を有しており、実用電池としての利用には至っていない。そのため種々の改良が提案されている。特開平7-282798号公報等に開示されているように、リチウムを過剰にしてLi<sub>1+n</sub>Mn<sub>2-n</sub>O<sub>4</sub>としたり、特開平3-108261号公報、特開平3-219571号公報等を開示されているようにマンガ\*の一部をCo、Cr等の他の金属で置換してLiMn<sub>2-n</sub>Co<sub>n</sub>O<sub>4</sub>、LiMn<sub>2-n</sub>Cr<sub>n</sub>O<sub>4</sub>として、リチウムマンガ\*酸化物の改質を図り、サイクル特性を改良することが提案されているが、これらの改質方法では充放電容量の低下を招くため、充放電容量を低下させることなくサイクル特性が改善されたリチウムマンガ\*酸化物が望まれていた。スピネル系リチウムマンガ\*酸化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)を正極活物質とした電池において、4V(Li対極の時)領域における正極の充放電反応は次式で示される。

【0003】

【化 3】

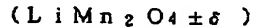
結果をみると、サイクル容量維持率が25サイクルで90%程度まで低下しており、実用レベルで改善されたとはおおよそ言い難い。また、実施例における実際のMnの酸化数の値も記述されていない。すなわち、Mnの一部をMnよりも低い酸化数の陽イオンで限定量置換するだけでは、実際のMnの酸化数は最適な酸化数に達しておらず、このため根本的な改善に至らなかったと考えられる。さらに言えば、同公報におけるMnの「酸化数」は酸素欠損量δの値を無視した上での値(同公報0017欄参照)であり、本発明におけるMnの酸化数とは異なるものである。

【0005】本発明者らは、リチウムマンガ\*酸化物中の酸素量に着目した検討を鋭意行い、従来の合成法では酸素欠損性のある酸化物が生成し、この酸素欠損性は若干の初期放電容量の増加をもたらすものの充放電サイクル特性の低下を引き起こし、欠損量の増加とともに定量的に低下していくことを見出した。これは酸素欠損によ

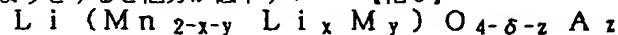
りMn<sup>3+</sup>イオンの割合が増大し結晶に歪を生じた結果と考えられる。この結果を鑑みて、本発明者等は、MnサイトへのLi置換量、酸素欠損量及びMn平均原子価の3つのパラメータを規定したスピネル系リチウムマンガ氧化物からなる非水電解液二次電池を提案した(特開平10-21914号公報)。酸素欠損のあるスピネル系リチウムマンガ氧化物

【0006】

【化4】



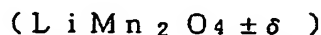
【0007】使用に関しては、J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 7, July, 1995. 或いは特開平9-274918号公報でも報告されているが、何れも満足し得る性能では無い。一方、電池にとっては高温下でも十分な特性を発揮することも重要である。このような熱安定性の改良に関しては、高温下でのサイクル特性改良や保存特性改良を目的とした種々の検討が行われ、報告されている。例えば、Journal of Power Sources 74 (1998) 228-233ではMnの一部をCoで置換したもの、Electrochemical Society Proceedings Volume 97-18, 494ではMnの一部をCoで置換したり、酸素の一部をFで置換したものが高温サイクル特性の改善効果があるという結果を示している。しかしながら、これらの結果は初期充放電容量とのバランスをみるとトレードオフの相関から逸脱するものではない。また、特開平8-264183号公報では活物質表面に金属フッ化物からなる被膜を設けたり、特開平8-213014号公報では活物質をフッ素化処理するなど表面改質を行うことで高温下での保存特性改良を図っている。しかし、充放電時に起こるLiイオンの挿入・放出に少なからず障害をきたす恐れがある。以上のように、これまでに提案された改良法は初期充放電容量、サイクル特性、熱安定性のどれかを向上させようとする他方が低下す\*



【0012】(Mは、Mn及びLi以外のMn(16d)サイトに置換しうる少なくとも一種の金属元素である。Aは、ハロゲン元素である。xは0.01~0.10であり、yは正の数であり、zは0~0.2である。δは酸素欠損量を表す。また、初期状態におけるMnの平均原子価aは3.501~3.635である。)に存する。前述の如く、酸素欠損のあるスピネル系リチウムマンガ氧化物

【0013】

【化7】



【0014】の酸素欠損δの熱処理条件による変化及び酸素欠損のあるマンガ酸リチウムの電気化学的キャラクタリゼーションは、J. Electrochem. S

\* するというトレードオフの関係から抜け出すことができないにいた。

【0008】

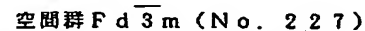
【発明が解決しようとする課題】本発明は、充放電容量を高い値に維持しつつも、充放電サイクルに伴う容量劣化が少なく、さらには熱安定性も良好な、更に改良されたリチウムマンガ氧化物を正極活物質材料としたリチウム二次電池を提供することを目的とするものである。

【0009】

10 【課題を解決するための手段】本発明者等は、リチウムマンガ氧化物に関し更に検討した。特開平10-21914号公報が規定する範囲のリチウムマンガ氧化物を用いれば、高容量を維持したままサイクル特性が改善されるが、Liは1価として置換されるのでMnの平均原子価の上昇度合いが大きく、酸素欠損量とのバランスを取ったとしても、最適な組成領域は狭いものになってしまう。それならば、Mn(16d)サイトに置換する元素としてLiの他に2価や3価の状態で置換される元素を導入する方が置換領域が広がるのでより好ましいと考えた。この発想に基づき、本発明者らは、従来、極めてあいまいにしか制御されていなかった、酸素欠損量、MnサイトへのLi置換量、Mn(16d)サイトに置換しうる金属元素Mの置換量を制御するとともに、その初期状態におけるMnの平均原子価を制御することによって、高い充放電容量と良好なサイクル特性が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0010】即ち、本発明の要旨は、

【化5】



30 【0011】に属する結晶構造を有するスピネル系リチウムマンガ氧化物を含有するリチウム二次電池用正極材料において、該リチウムマンガ氧化物が、下記一般式を満足することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【化6】

o c., Vol. 142, No. 7, July, 1995. で報告されているが、酸素欠損に伴うサイクル特性の低下については何ら明確な記載が無い。また、特開平9-274918号公報では、 $LiMn_2O_4$ 中に存在する酸素欠損量を規定しているが、合成時におけるMn(16d)サイトへのLi置換はなされておらず、規定しているLi組成範囲は電池として用いた時の充放電反応における8a, 16cサイトの挿入・放出に関わる変動範囲である。故に、充放電反応を行う前の初期状態におけるMnの平均原子価は3.5未満となるため、本願発明で規定する範囲にない。

【0015】本発明の要点は

1) Mnサイト(16d)に置換する金属元素の置換量と酸素欠損量のバランスを最適化して、Mnの平均原子

価を所定の範囲に限定すること、

2) Mnサイト(16d)に置換する元素をLiのみでなく、2価や3価の状態では置換されるような他の金属元素も導入したこと、である。1)の概念に関しては、合成したマンガン酸リチウムの実際の組成分析値を求めることが重要である。原子比が所定比になるように混合し、焼成しても、必ずしも規定した範囲内の組成になるとは限らないからである。2)の概念は本発明の特徴の1つであり、先に説明した通りである。以上の概念を用いれば、高い初期放電容量を持ちながらもサイクル特性に優れたリチウムマンガン酸化物は、例えば上記一般式における(Li+M)/Mn原子比が0.5に近い組成、すなわち16dサイトへのLiや元素Mの置換量がわずかな場合は酸素欠損量の少ないものが望ましいことになる。一方、(Li+M)/Mn原子比が0.5よりも大きな値へ相対的に逸脱した組成、すなわち16dサイトへのLiや元素Mの置換量が多い場合、酸素欠損量の多いものが望ましいことになる。以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明では正極活物質となる前記一般式(1)のx、y、及びMnの平均原子価aをそれぞれ $0.01 \leq x \leq 0.10$ 、 $0 < y$ 、 $3.501 \leq a \leq 3.635$ と規定しているが、この範囲は電池系において正極活物質からリチウムが脱ドーブされる前の初期の状態の範囲を示している。これらの規定した範囲を逸脱すると、所望の電池性能を発揮し難くなる。

【0017】ここで、Mnの平均原子価aは、3.501-3.635である。aは、好ましくは3.52以上、さらに好ましくは3.54以上であり、また、好ましくは3.600以下、さらに好ましくは3.59以下、最も好ましくは3.58以下である。大きすぎると充放電容量が低下する傾向にあり、小さすぎるとサイクル特性の低下が顕著となる傾向にある。

【0018】xはMn(16d)サイトに置換しているLiの量を表し、0.010~0.10であるが、好ましくは0.015以上、さらに好ましくは0.025以上であり、また、好ましくは0.08以下、さらに好ましくは0.05以下、最も好ましくは0.04以下である。xが小さすぎるとサイクル特性が不十分になることがあり、大きすぎると充放電容量の低下が顕著となる傾向にある。

【0019】酸素欠損量δは、上記xやaが上記の範囲内にある限り0を含む任意の数であってよいが、通常0.025以上、好ましくは0.001以上、さらに好ましくは0.005以上であり、また通常0.05以下、好ましくは0.045以下、さらに好ましくは0.04以下である。あまり大きいと結晶構造が不安定となる傾向にあり、小さすぎると、x、y値を制御しにくくなる。δの値は、後述するように、リチウムマンガン酸

化物の製造時における焼成雰囲気、焼成温度、冷却条件等を調整することにより制御することができる。

【0020】Mn(16d)サイトへの金属元素Mの置換量yは、0より大きければよいが、通常0.01以上であり、好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.10以上である。また、yは通常0.5以下であり、好ましくは0.4以下、さらに好ましくは0.3以下である。但し、正確にはその上限値は $a = 3.635$ の時であって、δ値、x値、z値、b値(金属Mの平均原子価)がいくらかによってその範囲が変化する。yが大きすぎると充放電容量低下の点で問題が生じることがあり、小さすぎると高温安定化効果を得難くなる。

【0021】金属元素Mとしては、2価以上の金属が好ましい。具体的にはCr、Co、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Al、B、Mg等を挙げることができるが、好ましくはCr、Co、Fe、Ga、Al、Mgであり、さらに好ましくはCo、Fe、Alである。また、金属Mとして、複数の金属を使用しても良い。なお、金属元素Mの価数bについては、例えば、化学組成式により決定する方法(電気化学、66, 335(1998))や、XPSによる決定法(J. Electrochem. Soc., 143, 1607(1996))、EELSによる決定法(J. Phys. Chem Solids Vol 57, No. 12, pp. 1851-1856, 1996)、粉末X線リドベルト法及びX線吸収微細構造法(XAFS)を用いる方法(第38回電池討論会3A03, 151(1997))、二結晶型高分解能蛍光X線分析装置(HRXRF)を用いる方法(第39回電池討論会2C16, 277(1998))などによって、決定することができる。

【0022】ハロゲン元素Aは必須成分ではないが、酸素原子をハロゲン元素Aで置換することによって、置換金属Mの置換量をさらに増やすことが可能になるという効果を有する。AとしてはF、Cl、Br、Iが挙げられ、好ましくはFが挙げられる。ハロゲンとして複数種を使用しても良い。置換量zは、通常0.2以下であるが、好ましくは0.18以下、さらに好ましくは0.15以下である。また、ハロゲン元素を用いる際は、zは好ましくは0.01以上、さらに好ましくは0.05以上である。zが大きすぎると所望の電池性能を得るのが困難となる傾向にあり、小さすぎると置換効果が発現し難くなる。

【0023】前記一般式で示される本発明のリチウムマンガン酸化物は、リチウム化合物、マンガン化合物、金属元素Mの化合物及び必要に応じてハロゲン元素Aの化合物の混合物を出発原料として混合、焼成することで生成される。出発原料に用いられるリチウム化合物としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、ジカルボン酸Li等が挙げられ、中でも $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、

10

20

30

40

50

LiOHを用いることが好ましい。

【0024】マンガン化合物としては、 $Mn_2O_3$ 、 $MnO_2$ 等のマンガン酸化物、 $MnCO_3$ 、 $Mn(NO_3)_2$ 、ジカルボン酸マンガン等のマンガン塩等が挙げられるが、中でも $Mn_2O_3$ を用いることが好ましく、この場合の $Mn_2O_3$ は $MnCO_3$ や $MnO_2$ などの化合物を熱処理して作製したものを用いても構わない。他金属置換元素Mの化合物としては、Mの酸化物、硝酸塩、炭酸塩、ジカルボン酸塩等が挙げられる。また、必要に応じて用いられるハロゲンの化合物として、 $LiF$ 、 $MnF_2$ 、 $MnF_3$ 等のリチウムやマンガンのハロゲン化合物を挙げることができる。金属Mのハロゲン化合物を用いてもよい。

【0025】これらのリチウム化合物、マンガン化合物、金属Mの化合物等を出発原料として、前記一般式で示されるリチウムマンガン酸化物を製造する方法は特に限定されるものではなく、例えばLi、Mn、Mが所望の原子比となるように各原料化合物を、乾式混合、湿式混合或いはその他の方法により均一に混合した後、酸素含有雰囲気中で加熱し、焼成物を冷却する方法等が挙げられる。

【0026】本発明のリチウムマンガン酸化物は、例えば特開平9-306490号公報、特開平9-306493号公報、及び特開平9-259880号公報に開示されている反応条件で作製すると比較的容易に得られる。具体的な製造方法の一例として、原料の混合物を仮焼後、600℃から850℃の温度で酸素雰囲気中で本焼し、500℃以下まで10℃/min.以下の速度で徐冷する方法や、仮焼後、600℃から850℃で、airまたは酸素雰囲気中で本焼後、400℃、酸素雰囲気中でアニールする方法を挙げることができる。なお、前述のようにこの際の焼成の雰囲気、焼成の温度、冷却の条件等によって酸素欠損量 $\delta$ の値を変化させることができる。例えば、冷却の際急冷すると酸素欠損が生じやすくなる。なお、本発明は先に示した製造方法によって何ら限定されるものではない。

【0027】本発明のリチウムマンガン酸化物はリチウム二次電池の正極材料として用いられる。この場合、該正極材料は、実質的に前記リチウムマンガン酸化物の単一相からなるのが好ましい。前記一般式(1)で示されるリチウムマンガン酸化物よりなる本発明の正極と組み合わせて用いられる負極活物質としては、通常、この種のリチウム二次電池に用いられる材料がいずれも使用可能である。

【0028】例えば、リチウムやリチウム合金であってもよいが、より安全性の高いリチウムを挿入・放出できる炭素材料が好ましい。この炭素材料は特に限定されないが、黒鉛及び、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、結晶セル

ロース等の炭化物等及びこれらの一部黒鉛化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。

【0029】負極は、負極活物質と結着剤（バインダー）とを溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布し乾燥したものを用いることができる。正極は、正極活物質と結着剤（バインダー）と導電剤とを溶媒でスラリー化したものを塗布し乾燥したものを用いることができる。負極、正極の活物質の結着剤（バインダー）としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0030】正極の導電剤としては、黒鉛の微粒子、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素の微粒子等が使用されるが、これらに限定されるものではない。スラリー化する溶媒としては、通常は結着剤を溶解する有機溶剤が使用される。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N、N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を掲げることができるがこれらに限定されない。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化する場合もある。負極に集電体を用いる場合には、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用され、正極集電体を用いる場合には、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

【0031】セパレーターを使用する場合は、微多孔性の高分子フィルムが好ましく、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン高分子等が用いられる。セパレータの化学的及び電気化学的安定性は重要な因子であり、この点からポリオレフィン系高分子が好ましく、電池セパレータの目的の一つである自己閉塞温度の点からポリエチレン製であることが望ましい。

【0032】ポリエチレン製セパレーターの場合、高温形状維持性の点から超高分子量ポリエチレンであることが好ましく、その分子量の下限は好ましくは50万、さらに好ましくは100万、最も好ましくは150万である。他方分子量の上限は、好ましくは500万、更に好ましくは400万、最も好ましくは300万である。分子量が大きすぎると、流動性が低すぎて加熱された時セパレータの孔が閉塞しない場合があるからである。また、本発明のリチウム二次電池におけるイオン伝導体には、例えば公知の有機電解液、高分子固体電解質、ゲル

状電解質と、無機固体電解質等を用いることができるが、有機電解液又はゲル状電解質が好ましく、中でも有機電解液（非水電解液）が好ましい。有機電解液は、有機溶媒と溶質から構成される。

【0033】有機溶媒としては特に限定されるものではないが、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、エーテル類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物等を使用することができる。これらの代表的なものを列挙すると、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1, 2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0034】またこの溶媒に溶解させる溶質として特に限定されるものではなく、従来公知のいずれもが使用できる。具体的には、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等のリチウム塩が挙げられ、これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。

【0035】イオン伝導体として高分子固体電解質を使用する場合にも、この高分子に公知のものを用いることができ、特にリチウムイオンに対するイオン導電性の高い高分子を使用することが好ましい。例えば、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリエチレンイミン等が好ましく使用され、またこの高分子に対して上記の溶質と共に、上記の溶媒を加えてゲル状電解質として使用することも可能である。

【0036】イオン伝導体として無機固体電解質を使用する場合にも公知の結晶質、非晶質固体電解質を用いることができる。結晶質の固体電解質としては例えば、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{N}$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)$ 、 $(\text{M}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La})$ 、 $\text{Li}_{0.5-2x}\text{RE}_{0.5+x}\text{TiO}_3$  ( $\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 等が挙げられ、非晶質の固体電解質としては例えば、 $4.9\text{LiI}-34.1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $33.3\text{Li}_2\text{O}-66.7\text{SiO}_2$ 等の酸化物ガラスや $0.45\text{LiI}-0.37\text{Li}_2\text{S}-0.26\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $0.30\text{LiI}-0.42\text{Li}_2\text{S}-0.28\text{SiS}_2$ 等の硫化物ガラス等が挙げられる。これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。

#### 【0037】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例により何ら制限されるものではない。

【実施例1】 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ を出発原料とし、それぞれの化合物のモル比が $1.00:0.94:0.04$ となるように配合した。この配合物にエタノールを加え、乳鉢中でよくすりつぶし、均一な混合物とした。得られた混合物を大気中で $500^\circ\text{C}$ 、24時間仮焼した後、これをさらに乾式混合した。次に大気中で $800^\circ\text{C}$ 、24時間本焼した後、 $450^\circ\text{C}$ まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で徐冷した。さらに $450^\circ\text{C}$ 、6時間保持した後、室温まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で冷却した。

【0038】【実施例2】 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ を出発原料とし、 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Co})$ モル比が $1.04/2$ 、 $\text{Co}/\text{Mn}$ 比が $0.12/1.88$ となるように配合した。この配合物にエタノールを加え、ボールミル混合し、均一な混合物とした。得られた混合物を大気中で $500$ 、 $600$ 、 $700$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、各6時間ずつ段階的に昇温( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )して仮焼した後、これをさらに乾式混合した。次に大気中で $850^\circ\text{C}$ 、24時間本焼した後、 $300^\circ\text{C}$ まで $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で徐冷した。

【0039】【実施例3】 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ を出発原料とし、 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Mg})$ モル比が $1.04/2$ 、 $\text{Mg}/\text{Mn}$ 比が $0.05/1.95$ となるように配合した。この配合物にエタノールを加え、ボールミル混合し、均一な混合物とした。得られた混合物を大気中で $500$ 、 $600$ 、 $700$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、各6時間ずつ段階的に昇温( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )して仮焼した後、これをさらに乾式混合した。次に大気中で $850^\circ\text{C}$ 、24時間本焼した後、 $300^\circ\text{C}$ まで $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で徐冷した。

【0040】【実施例4】 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ を出発原料とし、それぞれの化合物のモル比が $1.00:0.85:0.10$ となるように配合した。この配合物にエタノールを加え、乳鉢中でよくすりつぶし、均一な混合物とした。得られた混合物をプレスしてペレット化し、大気中で $500$ 、 $600$ 、 $700$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、各6時間ずつ段階的に昇温( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )して仮焼した。これをエタノール溶媒中で粉碎、混合し、再びプレスしてペレット化し、大気中で $800^\circ\text{C}$ 、48時間本焼した後、 $350^\circ\text{C}$ まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で徐冷した。得られた焼成ペレットを粉碎、混合して正極活性物質粉末を得た。

【0041】【実施例5】 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 及び $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を出発原料とし、 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Al})$ モル比が $1.04/2$ 、 $\text{Al}/\text{Mn}$ モル比が $0.12/1.88$ となるように配合した。この配合物にエタ

ノールを加え、ボールミル混合し、均一な混合物とした。得られた混合物を大気中で500℃、600℃、700℃及び800℃で各6時間ずつ段階的に昇温(5℃/min.)して仮焼した後、これをさらに乾式混合した。次に大気中で850℃、24時間本焼した後、300℃まで0.2℃/min.の速度で徐冷した。このようにして正極活物質粉末を得た。

【0042】【比較例1】 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を出発原料とし、それぞれの化合物のモル比が1.00:1.00となるように配合した。この配合物にエタノールを加え、乳鉢中でよくすりつぶし、均一な混合物とした。得られた混合物をプレスしてペレット化し、大気中で500、600、700、800℃、各6時間ずつ段階的に昇温(5℃/min.)して仮焼した。これをエタノール溶媒中で粉碎、混合し、再びプレスしてペレット化し、大気中で800℃、48時間本焼した後、350℃まで1℃/min.の速度で徐冷した。得られた焼成ペレットを粉碎、混合して正極活物質粉末を得た。

【0043】【比較例2】 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を出発原料とし、目標とするLi/Mnモル比が1.03:2.00となるように配合した。この配合物をボールミル混合し、均一な混合物とした。得られた混合物を大気中で500℃、22時間仮焼した。この仮焼粉末を混合・解砕し、次に大気中で780℃、23時間本焼した後、450℃まで0.2℃/min.の速度で徐冷し、450℃で22時間保持した後、室温まで炉冷して正極活物質粉末を得た。

【0044】【比較例3】 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を出発原料とし、それぞれの化合物のモル比が1.100:0.950となるように配合した。この配合物にエタノールを加え、乳鉢中でよくすりつぶし、均一な混合物とした。得られた混合物を酸素中で450、450、500、550、600、650、700、750℃、各3時間ずつ段階的に昇温(5℃/min.)して仮焼した後、これをさらに乾式混合した。次に酸素中で800℃、24時間本焼した後、300℃まで0.2℃/min.の速度で徐冷した。

【0045】【比較例4】 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ を出発原料とし、それぞれの化合物のモル比が1.000:0.750:0.167となるように配合した。この配合物にエタノールを加え、乳鉢中でよくすりつぶし、均一な混合物とした。得られた混合物をプレスしてペレット化し、大気中で500、600、700、800℃、各6時間ずつ段階的に昇温(5℃/min.)して仮焼した。これをエタノール溶媒中で粉碎、混合し、再びプレスしてペレット化し、大気中で800℃、48時間本焼した後、350℃まで1℃/min.の速度で徐冷した。得られた焼成ペレットを粉碎、混合して正極活物質粉末を得た。以上の実施例および比

較例で得られたリチウムマンガン酸化物は粉末X線回折測定により、空間群

【0046】

【化8】

$\text{Fd}\bar{3}m(\text{No. } 227)$

【0047】の立方晶相であることを確認し、また格子定数についても算出した。実施例および比較例で得られたリチウムマンガン酸化物の組成及び放電容量を下記の方法により測定した結果を表-1に示す。ここで、初期放電容量並びに容量維持率を評価するに当たり、負極として金属Liを用いており、初期放電容量は正極活物質1g当りに換算して表示した。格子定数a。

【0048】

【数1】 $a_0 = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$

【0049】(h、k、lは面指数、dは(hkl)の面間隔)を用いて、(hkl)=(311)、(222)、(400)、(331)、(511)(440)、(531)の7個の面指数について算出し、これらの平均値をもって格子定数a。とした。組成分析値は以下に示す方法で求めた。なお測定に使用したリチウムマンガン酸化物は、50℃、1時間、真空乾燥処理して用いた。(Liの全量分析)精秤したリチウムマンガン酸化物を塩酸酸性溶液中で加熱溶解させ、測定溶液を調製した。原子吸光装置を用い、検量線法によってLi濃度を求め、一定重量当たりのLi含有量を算出した。

【0050】(Mn+M(Co、Mg、Al)の全量分析:EDTAキレート滴定)精秤したリチウムマンガン酸化物を塩酸酸性溶液中で加熱溶解させ、測定溶液を調製した。溶液をホールビペットにてコニカルビーカーに分取し、少過剰の0.01M-EDTA溶液を加えた。次に純水を加えて全量を75mlとし、8N-NaOH水溶液とアンモニア緩衝液を適量加えてpH10に調整した。純水で全量が100mlとなるように調整し、その後、BT指示薬を滴下した。滴定溶液として0.01M-Mgイオン標準液を使用し、マイクロビュレットにて滴定を行った。BT指示薬の色が青から赤に変色したところを終点とした。この時の滴定結果より、一定重量当たりの(Mn+M(Co、Mg、Al))含有量を算出した。

(M(Co、Mg)/Mnモル比の決定:ICP発光分光分析)精秤したリチウムマンガン酸化物を塩酸酸性溶液中で加熱溶解させ、測定溶液を調製した。ICP発光分光分析装置を用い、検量線法によってMn及びM(Co、Mg)濃度を求め、M(Co、Mg)/Mnモル比を算出した。

【0051】(Al/Mnモル比の決定:EDTAキレート滴定)精秤したリチウムマンガン酸化物を塩酸酸性溶液中で加熱溶解させ、測定溶液を調製した。溶液をホールビペットにてコニカルビーカーに分取し、塩酸ヒドロキシルアミン水溶液とトリエタノールアミン水溶液を



加えた。次いで純水を加えて全量75mlとし、濃アンモニア水とアンモニア緩衝液を適量加えてpH10に調整した。純水で全量が100mlとなるように調整し、その後BT指示薬を加えた。滴定溶液として0.01M-EDTA標準溶液を使用し、マイクロビュレットにて滴定を行った。BT指示薬の色が赤から青になったところを終点とした。この時の滴定結果より、一定重量当たりのMn含有量を算出した。前記のEDTAキレート滴定の結果と、この結果とからAl/Mnモル比を決定した。

【0052】(ヨードメトリー) 精秤したリチウムマンガ酸化物をコニカルビーカー中に入れた。次に少過剰のKI飽和溶液、濃塩酸の順に加えて完全溶解させた後、純水を加えて全量が100mlとなるように調整した。滴定溶液として0.1N-チオ硫酸ナトリウム溶液を使用し、マイクロビュレットにて滴定を行った。終点直前で一定量のでんぷん溶液を加え、溶液の色がうす紫色から無色に変色したところを終点とした。この時の滴定結果より、一定重量当たりのMn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、Co<sup>3+</sup>の当量を決定した。

【0053】(Mn価数の算出) Mn+M(Co、Mg、Al)の全量分析結果とM(Co、Mg、Al)/Mnモル比の結果及びヨードメトリーによるMn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、(Co<sup>3+</sup>)の当量分析結果から以下に示す計算により、リチウムマンガ酸化物のMn価数を求めた。

#### Co置換系

Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup>がそれぞれサンプル0.1g当たり、k、m、n、p molずつ存在したとする。すると、ヨードメトリー法では(Mn<sup>4+</sup>による\*

$$\begin{aligned} (\text{Mn, Co}) \text{ 混合価数} &= 4 \times k / (k+m+n+p) + 3 \times (m+p) / (k+m+n+p) + 2 \times n / (k+m+n+p) \\ &= (4k+3m+3p+2n) / (k+m+n+p) \\ &= 2 + (2k+m+p) / (k+m+n+p) \\ &= 2 + (\text{ヨードメトリー結果}) / (\text{EDTAキレート結果}) \\ &= V_{\Sigma} \end{aligned}$$

【0063】Mn価数をa、Co価数をb<sub>Co</sub>とすると、

【0064】

【数3】 $V_{\Sigma} = a \times \text{Mn} / (\text{Mn} + \text{Co}) + b_{\text{Co}} \times \text{Co} / (\text{Mn} + \text{Co})$

【0065】であるから、b<sub>Co</sub>=3及びICPによるモル比結果を用いることでaを算出することができる。なお、Coの価数については、電気化学、66、335 (1998)やJ. Phys. Chem Solids Vol 57, No. 12, pp. 1851-1856, 1996, 第39回電池討論会2C16, 277 (1998)に基づき、全一様に3価とした。

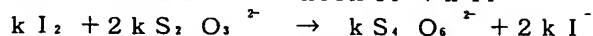
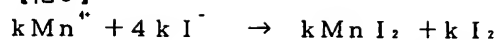
#### 【0066】Mg置換系

Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>がそれぞれサンプル0.1g当たり、k、m、n、q molずつ存在したとする。すると、ヨードメトリー法では(Mn<sup>4+</sup>による反応)

\* 反応)

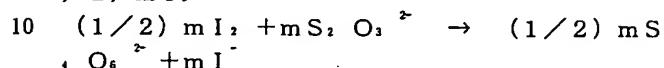
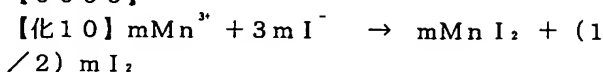
【0054】

【化9】



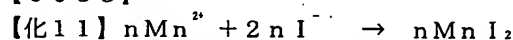
【0055】(Mn<sup>3+</sup>による反応)

【0056】



【0057】(Mn<sup>2+</sup>による反応)

【0058】

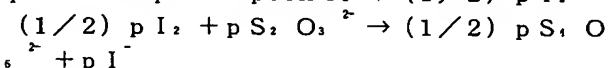
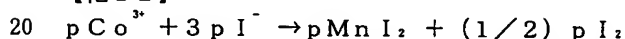


【0059】Mn<sup>2+</sup>はI<sub>2</sub>を遊離しないのでチオ硫酸ナトリウムとは反応しない。

(Co<sup>3+</sup>による反応)

【0060】

【化12】



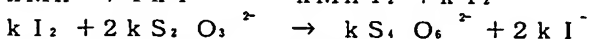
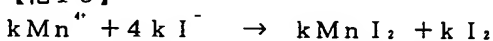
【0061】以上よりヨードメトリーでは(2k+m+p)mol相当分の滴定値が得られる。一方、EDTAキレート滴定では、(k+m+n+p)mol相当分の滴定値が得られる。従って、

【0062】

【数2】

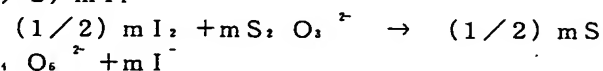
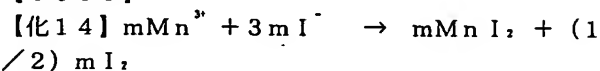
【0067】

【化13】



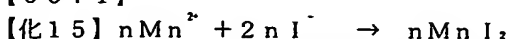
【0068】(Mn<sup>3+</sup>による反応)

【0069】



【0070】(Mn<sup>2+</sup>による反応)

【0071】



【0072】Mn<sup>2+</sup>はI<sub>2</sub>を遊離しないのでチオ硫酸ナトリウムとは反応しない。

50 (Mg<sup>2+</sup>による反応)



【0073】

【化16】  $q\text{Mg}^{2+} + 2q\text{I}^- \rightarrow q\text{MnI}_2$ 

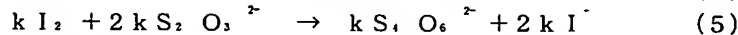
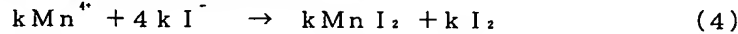
【0074】  $\text{Mg}^{2+}$  は  $\text{I}_2$  を遊離しないのでチオ硫酸ナトリウムとは反応しない。以上よりヨードメトリーでは  $(2k+m)$  mol 相当分の滴定値が得られる。一方、\*

$$\begin{aligned}\text{Mn 価数} &= 4 \times k / (k+m+n+q) + 3 \times m / (k+m+n+q) + 2 \times (n+q) / (k+m+n+q) \\ &= (4k+3m+2n+2q) / (k+m+n+q) \\ &= 2 + (2k+m) / (k+m+n+q) \\ &= 2 + (2k+m) / (k+m+n+q) - q \\ &= 2 + (\text{ヨードメトリー結果}) / (\text{EDTAキレート結果} - \text{ICP結果})\end{aligned}$$

【0076】 以上のようにヨードメトリーとMnの定量結果からMn価数が算出できる。

Al置換系

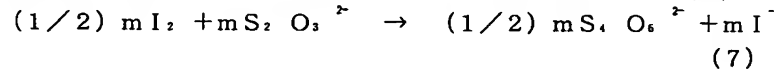
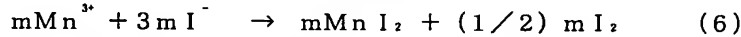
EDTAによるMnの全量分析結果とヨードメトリーによる  $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  の当量分析結果から以下に示す計算により、リチウムマンガン酸化物のMn価数を求めた。※

【0078】 ( $\text{Mn}^{3+}$  による反応)

★【化18】

【0079】

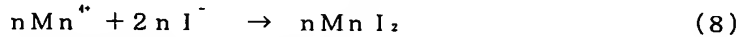
★20

【0080】 ( $\text{Mn}^{2+}$  による反応)

☆【化19】

【0081】

☆



【0082】  $\text{Mn}^{2+}$  は  $\text{I}_2$  を遊離しないのでチオ硫酸ナトリウムとは反応しない。また、 $\text{Al}^{3+}$  も

◆【0083】

◆【化20】



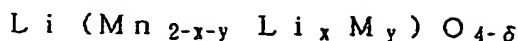
【0084】 の反応を起こし、 $\text{I}_2$  を遊離しないのでチオ硫酸ナトリウムとは反応しない。以上よりヨードメトリーでは  $(2k+m)$  mol 相当分の滴定値が得られる。一方、EDTAキレート滴定では、 $(k+m+n)$  \*

$$\begin{aligned}\text{Mn 価数} &= 4 \times k / (k+m+n) + 3 \times m / (k+m+n) + 2 \times n / (k+m+n) \\ &= (4k+3m+2n) / (k+m+n) \\ &= 2 + (2k+m) / (k+m+n) \\ &= 2 + (\text{ヨードメトリーの結果}) / (\text{EDTAキレート結果}) \quad (10)\end{aligned}$$

【0086】 (10) 式のようにヨードメトリーとMnの定量結果からMnの価数が算出できる。(酸素量の決定) 原子吸光によるLiの全量分析結果とEDTA、ICPで求めたMn、M(Co、Mg、Al)の定量結果より、LiとMn並びにM(Co、Mg、Al)の組成比を算出した。尚、実施例に示されるマンガン酸リチウム生成物の組成は結晶学的に

【0087】

【化21】



【0088】 となるので、陽イオンの組成比は総和が3

\* EDTAキレート滴定では、 $(k+m+n+q)$  mol 相当分の滴定値が得られる。また、ICP発光分光分析測定からMg/Mn比が求まる。従って、

【0075】

【数4】

※  $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  がそれぞれサンプル0.1g当たり、k、m、n mol ずつ存在したとする。すると、ヨードメトリー法では ( $\text{Mn}^{4+}$  による反応)

【0077】

【化17】

30\* mol 相当分の滴定値が得られる。従って、

【0085】

【数5】

になるように求めた。LiとMn並びにM(Co、Mg、Al)のモル比と前述の方法から求めたMn価数から電気中性の規則を利用して酸素量を算出した。

( $\lambda$ 型サンプルの作製) 充電状態におけるリチウムマンガン酸化物の熱特性を評価するために、実施例及び比較例のサンプルを硫酸酸性水溶液中、pH1の条件で酸処理を行い、リチウムの抜き出しを行い、吸引濾過・水洗工程を経た後、常温で一晩乾燥、さらに解砕してから90℃で1時間乾燥して $\lambda$ 型サンプルを得た。

【0089】 粉末X線回折測定により、Liが抜き出されたサンプルは、立方晶スピネルの単一相を保っていることが確認され、また、前記の方法で算出した格子定数の結果から、これが充電状態に相当する、Liの抜き出

されたλ型構造であることを確認した。実施例及び比較例の各λ型サンプルについて示差走査熱量測定（DSC測定；窒素雰囲気、昇温速度：10℃/min.）を行い、相転移に伴う発熱挙動を調べた。また、実施例及び比較例の各λ型サンプルについて熱重量測定（TG測定；空気雰囲気、昇温速度：5℃/min.）を行い、室温～200℃までの熱重量安定性を調べた。

【0090】（電池の製造法）実施例又は比較例で合成した正極活物質と導電剤としてのアセチレンブラック及び結着剤としてのポリ4フッ化エチレン樹脂を、重量比10で75：20：5の割合で混合して正極合剤とした。また、正極合剤0.1gをシート状に成型して正極とした。図1の正極1の上にセパレータ3として多孔性ポリプロピレンフィルムを置いた。負極4としたリチウム板を、ポリプロピレン製ガasket6をつけた封口管5に圧着した。非水電解液として1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートと1，2-ジメトキシエタン（50vol%：50vol%）溶液を用\*

\*い、これをセパレータ3上及び負極4上加えた。この後電池を封口した。

【0091】得られた電池につき充放電サイクル特性の比較を室温下で行った。なお、本実施例における充放電サイクル試験は、充放電電流2mA、電圧範囲が4.35Vから3.2Vの間で定電流充放電することで行った。上記実施例及び比較例のそれぞれのサンプルについての、組成、熱安定性、並びに室温での初期放電容量及びサイクル特性を表-1及び表-2に示す。表-1及び表-2より、本発明のリチウムマンガン酸化物は高容量、高サイクル特性、高温安定性の3つの性能がバランスより改良されていることが分かる。本実施例では電池の負極材料として金属リチウムを用いているが、リチウム合金またはリチウムを挿入・放出することができる化合物を用いた場合にも同様の結果が得られた。

【0092】

【表1】

表-1

	Mnサイト置換量				酸素量	Mn価数	熱安定性（λ型）		室温サイクル		判定
	Li	Co	Mg	Al			DSC発熱ピーク温度（℃）	TG（1g-sample当たり）	初期放電容量（mAh/g）	容量維持率％（100回目）	
	x	y	y	y							
実施例1	0.012	0.116	—	—	3.988	3.534	353.8	-0.384mg	111.9	92.9	○
実施例2	0.046	0.116	—	—	3.995	3.589	348.9	-0.930mg	110.9	99.0	◎
実施例3	0.049	—	0.041	—	3.996	3.592	324.0	-0.823mg	115.2	97.8	○
実施例4	0.019	0.296	—	—	3.978	3.590	392.6	-2.359mg	88.9	99.6	○
実施例5	0.067	—	—	0.123	4.002	3.629	343.4	-0.603mg	113	98.2	◎
比較例1	0.017	—	—	—	3.990	3.510	294.7	-3.292mg	124.6	88	×
比較例2	0.042	—	—	—	3.984	3.537	281.3	-3.890mg	123	97.0	△
比較例3	0.115	—	—	—	3.983	3.634	271.9	-10.515mg	94.4	99.0	×
比較例4	0.022	0.486	—	—	3.961	3.647	ピークなし	-1.756mg	59.6	100	△

\*初期放電容量は正極活物質1g当たりの値である。また、x、yはそれぞれ一般式 $Li(Li_xM_yMn_{2-1-y})O_{4-\delta}$ におけるx、yに対応し、Mnサイトへの置換量を表す。また、酸素量とは上記一般式における4-δに相当する。

【0093】

【表2】

19  
表-2

	格子定数 (Å)	
	酸処理前	酸処理後
実施例 1	8.2213	8.0382
実施例 2	8.2110	8.0547
実施例 3	8.2280	8.0659
実施例 4	8.1814	8.0485
実施例 5	8.2113	8.0724
比較例 1	8.2301	8.0382
比較例 2	8.2194	8.0496
比較例 3	8.1951	8.0665
比較例 4	8.1308	8.0513

【0094】[実施例6]  $Mn_2O_3$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $Al_2O_3$  を出発原料とし、それぞれの化合物のモル比が0.895:1.010:0.100となるように配合する。この配合物にエタノールを加え、乳鉢中でよくすりつぶし、均一な混合物とする。得られた混合物を大気中で500℃、24時間仮焼する。次に大気中で800℃、24時間本焼した後、450℃まで0.2℃/min. の速度で徐冷する。これを再び窒素雰囲気中で550℃、24時間加熱した後、炉内より試料を引き出すことにより急冷（降温速度約50℃/min.）とする。

【0095】得られたリチウムマンガン酸化物の組成分析を実施例5の場合と同様に行うと $Li(Mn_{1.799}Li_{0.011}Al_{0.201})O_{3.955}$  (Mnの平均原子価3.521)となる。また、実施例5の場合と同様に電池を製造・評価すると、初期容量は121mAh/g、100回充放電後の容量維持率は97.2%となる。

【0096】[実施例7]  $Mn_2O_3$ 、 $LiOH \cdot H_2O$  \*

\*  $O$ 、 $Al_2O_3$  を出発原料とし、それぞれの化合物のモル比が0.942:1.016:0.050となるように配合する。この配合物にエタノールを加え、乳鉢中でよくすりつぶし、均一な混合物とする。得られた混合物を大気中で500℃、24時間仮焼する。次に大気中で800℃、24時間本焼した後、450℃まで0.2℃/min. の速度で徐冷する。これを再び窒素雰囲気中で450℃、24時間加熱した後、炉内より試料を引き出すことにより急冷する。

10 【0097】得られたリチウムマンガン酸化物の組成分析を実施例5の場合と同様に行うと $Li(Mn_{1.884}Li_{0.014}Al_{0.102})O_{3.969}$  (Mnの平均原子価3.513)となる。また、実施例5の場合と同様に電池を製造・評価すると、初期容量は124.3mAh/g、100回充放電後の容量維持率は96.9%となる。

【0098】

【発明の効果】表-1及び表-2から明らかなように、本発明で得られたリチウムマンガン酸化物は、初期放電容量、サイクル特性、熱安定性の3特性をバランスよく兼ね備えている。本発明によれば、安価な材料のリチウムマンガン酸化物が正極材料として使用可能となり、高性能で安全で安価なリチウム二次電池が広い用途に供給できるようになりその工業的価値は大である。

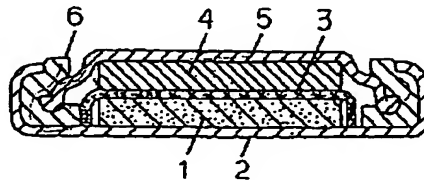
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の試験に用いたコイン型電池の縦断面図。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 封口管
- 6 ガスケット

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H01M 10/40

識別記号

FI

H01M 10/40

Z